

Verfahren zur Modifizierung von Polymethylmethacrylat-Substratoberflächen

Patent number: DE19703538
Publication date: 1998-08-06
Inventor: KAISER NORBERT DR RER NAT DR (DE); SCHULZ ULRIKE DIPL CHEM DR (DE); STOECKL WIELAND DIPL ING (DE)
Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Classification:
- **international:** C08L33/12; C08J3/28; B05D3/10
- **european:** C08J7/10, C08J7/12
Application number: DE19971003538 19970131
Priority number(s): DE19971003538 19970131

Also published as:WO9833847 (A1)
EP0961806 (A1)
EP0961806 (B1)**Abstract of DE19703538**

The present invention relates to a method for modifying polymethylmethacrylate substrate surfaces to be covered with a protective layer. The modification of the substrate surface requires a better adherence of the functional layers to be applied subsequently. During the vacuum plasma treatment, a reactive gas containing oxygen and water is supplied, taking into account the need to preferably supply air with 30 % humidity and at least 70 % of another reactive gas containing an equivalent share of water.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑭ DE 197 03 538 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 L 33/12
C 08 J 3/28
B 05 D 3/10

⑯ Aktenzeichen: 197 03 538.8
⑯ Anmeldetag: 31. 1. 97
⑯ Offenlegungstag: 6. 8. 98

DE 197 03 538 A 1

⑯ ⑰ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑯ ⑰ Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER, 01217 Dresden

⑯ ⑰ Erfinder:

Schulz, Ulrike, Dipl.-Chem. Dr., 07743 Jena, DE;
Kaiser, Norbert, Dr.rer.nat.Dr., 07745 Jena, DE;
Stöckl, Wieland, Dipl.-Ing., 07749 Jena, DE

⑯ ⑮ Entgegenhaltungen:

US 53 76 400
US 50 19 210

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ ⑯ Verfahren zur Modifizierung von Polymethylmethacrylat-Substratoberflächen

⑯ ⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen von Polymethylmethacrylat-Substraten, die nachfolgend mit mindestens einer weiteren, die Substratoberfläche schützenden Schicht versehen werden sollen. Der Modifizierung der Oberfläche des Substrates soll eine verbesserte Haftung für nachfolgend aufzubringende Funktionsschichten erreicht werden. Dabei wird bei einer Plasmabehandlung im Vakuum ein reaktives Sauerstoff und Wasser enthaltendes Gas zugeführt, wobei bevorzugt Luft mit einer Feuchtigkeit von mindestens 40% oder ein anderes reaktives Gas mit einem äquivalenten Wasseranteil zugeführt wird.

DE 197 03 538 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen von Polymethylmethacrylat-Substraten, die nachfolgend mit mindestens einer weiteren, die Substratoberfläche schützenden Schicht versehen werden sollen. Der ausgebildete Schichtaufbau soll die Eigenschaften des Substrates aus Polymethylmethacrylat für die jeweilige Anwendung verbessern. So kann beispielsweise eine entspiegelnde Schicht oder ein solches Schichtsystem für optische Anwendungen aufgebracht werden. Das ausgebildete Schichtsystem kann weiter den mechanischen Schutz verbessern und das Eindringen von Feuchtigkeit zumindest stark behindern.

Bei der Aufbringung von entsprechenden Funktionschichten auf Polymethylmethacrylat treten unter Verwendung der bisher üblicherweise verwendeten Verfahren, insbesondere Probleme bei der Haftung dieser Funktionschichten auf dem Substratmaterial auf.

Die bisher erreichbare Schichtqualität, erfüllt dabei besonders in Hinblick auf die Klimastabilität der beschichteten Substrate nicht die Anforderungen industrieller Anwender und es kann bei höheren Temperaturen und/oder einer entsprechend hohen Luftfeuchtigkeit zu Ablösungen kommen.

Bisher verwendete Verfahren zur Verbesserung der Haftung solcher Funktionsschichten auf Polymethylmethacrylat sind beispielsweise Ionenbehandlungen (DE 32 42 649 C1, DE 36 24 467 A1), Plasmabehandlungen (US 5,346,728, US 4,091,166, US 4,649,071), elektrische Koronaentladungen (DE 41 07 945), UV-Bestrahlung, chemische Reaktionen mit der Polymermatrix unter Ausbildung von Copolymeren sowie eine Aktivierung durch Behandlung mit Siliziumtetrachlorid (DE 40 09 624 A1).

Aufgabe der Erfindung ist es daher, Oberflächen von Polymethylmethacrylat-Substraten so zu modifizieren, daß ein nachfolgend aufzubringender Funktionsschichtaufbau eine verbesserte Haftung auf dem Substrat aufweist und das Verfahren einfach durchführbar ist.

Erfnungsgemäß wird diese Aufgabe mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungsformen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich bei Verwendung der in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmale.

Das zu beschichtende aus Polymethylmethacrylat bestehende Substrat wird in einer herkömmlichen Vakuum-Beschichtungsanlage, die mit einer zusätzlichen Elektrode ausgerüstet ist, an ihrer Oberfläche modifiziert. Bei der Modifizierung wird ein reaktives Gas, das Sauerstoff und Wasser enthält zugegeben, wobei die Modifizierung bei einem Druck zwischen 10^{-1} mbar bis 10^{-2} mbar, bevorzugt zwischen 10^{-2} und $5 \cdot 10^{-2}$ mbar durchgeführt wird. Als reaktives Gas kann beispielsweise Luft verwendet werden, deren relative Feuchtigkeit mindestens 40% und maximal 70%, vor der Eintretung des Gases in den Rezipienten, beträgt. Bei Verwendung eines anderen Gases außer Luft soll ein äquivalenter Wasseranteil eingehalten werden.

Nach Anlegen einer Hochspannung von mindestens 1 kV zwischen der zusätzlichen Elektrode, dem Rezipienten oder Substrthalter kommt es zu selbständigen Gasentladungen unter Ausbildung eines Plasmas. Dadurch wird zu Beginn der Modifizierung Substratmaterial an der Oberfläche abgetragen und parallel dazu eine chemische Reaktion eingeleitet, bei der die Oberfläche des Substrates unter Ausbildung einer Polymerschicht verändert wird. Die an der Oberfläche des Substrates ausgebildete Polymerschicht unterscheidet sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und demzufolge auch mit ihren Eigenschaften deutlich vom Substratmaterial. Die Umwandlung der Oberflächenschicht erfolgt dabei

in einem Zeitraum von ca. 180 bis 300 s nach dem Beginn der Einwirkung des Plasmas. Das Verfahren sollte jedoch so durchgeführt werden, bis eine Modifizierung mit einer Mindestdicke von 20 nm in der Oberflächenschicht des Substrates erreicht ist.

Nach Ablauf von ca. 360 s hat sich eine mindestens 100 nm dicke homogene Oberflächenschicht gebildet, wobei das diese Schicht bildende neue Polymermaterial einen hohen Anteil von Methylen- und Hydroxylgruppen aufweist. Die üblicherweise für Polymethylmethacrylat charakteristischen C-O- und C=O-Gruppierungen sind bei der Modifizierung teilweise abgebaut worden. Dabei ändert sich auch die chemische Umgebung der C=O-Gruppierung, so daß es zu einer Bandenverschiebung im Infrarotspektralbereich kommt (vgl. Fig. 1).

Das entsprechend dem bisher beschriebenen an der Oberfläche modifizierte Substrat kann nachfolgend mit weiteren Funktionsschichten versehen werden. Hierfür können die verschiedensten Beschichtungsverfahren eingesetzt werden, wobei sich in jedem Fall die verbesserte Haftung der modifizierten Oberfläche des Substrates vorteilhaft auswirkt.

Günstigerweise kann jedoch die weitere Beschichtung in der gleichen Beschichtungsanlage durchgeführt werden, in der auch die Modifizierung erfolgt ist. Dabei wird im Rezipienten ein Hochvakuum erzeugt und ein Verfahren mit Plasma-Ionenstützung zur weiteren Beschichtung verwendet. Im Gegensatz zu den herkömmlicherweise verwendeten Vorbehandlungsverfahren, wirkt sich die bei diesem Verfahren auftretende UV-Strahlung nicht negativ auf die gewünschten Haftungseigenschaften des modifizierten Polymethylmethacrylat aus. Unabhängig von der UV-Strahlung bleibt das verbesserte Haftverhalten weiter erhalten. Daraus kann der Vorteil der Ionenstützung zur Verdichtung der aufwachsenden Schichten auch bei relativ niedrigen Temperaturen voll ausgenutzt werden, ohne daß Nachteile zu befürchten sind.

Nachfolgend soll die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

Polymethylmethacrylat weist als Ausgangsmaterial, sehr gute optische Eigenschaften auf und läßt sich sehr einfach, beispielsweise durch Spritzgießen herstellend und besser als alle anderen bekannten Kunststoffe, insbesondere für präzisionsoptische Anwendungen, einsetzen. Dabei können die Funktionalität und die Gebrauchseigenschaften, der in der Optik angewendeten Substrate, durch die Aufbringung von Funktionsschichten wesentlich beeinflußt werden. Hierfür wird bevorzugt ein Aufbau mehrerer dielektrischer Schichten übereinander hergestellt. Dabei sollen für viele Anwendungen Entspiegelungen der Oberflächen im sichtbaren Spektralbereich erreicht werden.

Eine spritzgegossene Linse aus Polymethylmethacrylat soll zur modifizierenden Vorbehandlung und zum nachfolgenden Auftrag einer Beschichtung in eine Vakuum-Beschichtungsanlage, wie sie von der Leybold AG unter der Typbezeichnung APS 904 erhältlich ist, eingebracht werden. Diese Hochvakuumbeschichtungsanlage hat zusätzlich eine Plasma-Ionenquelle, zwei Elektronenstrahlverdampfer und ein Diffusionspumpsystem.

Dabei wurde in diese Anlage eine zusätzliche Elektrode eingebracht, wie sie bisher auch zum Beglimmen eingesetzt worden ist. Die Anordnung der zusätzlichen Elektrode erfolgt dabei bevorzugt im Bereich der Elektronenstrahlverdampfer in einem Abstand von ca. 60 cm zum Substrthalter im Rezipienten. Die wirksame Elektrodenfläche sollte ca. 300 cm^2 betragen.

Nachfolgend wird in der Beschichtungsanlage ein Hochvakuum erzeugt. Für die Modifizierung der Substratoberfläche wird befeuchtete Luft, mit mindestens 40% relativer

Luftfeuchtigkeit in den Rezipienten eingeführt. Dabei wird der Druck im Rezipienten zwischen 10^{-2} mbar und $5 \cdot 10^{-2}$ mbar gehalten. Zwischen Rezipienten oder Substrathalter und zusätzlicher Elektrode wird eine Hochspannung bis zu 2 kV bei ca. 0,2 A angelegt. Das sich ausbildende Plasma trägt Substratmaterial ab und die Oberflächenschicht wird zu chemischen Reaktionen angeregt. Innerhalb von 5 Minuten bildet sich an der Oberfläche des Polymethylmethacrylat-Substrates eine neue Polymerschicht, die die verbesserten Eigenschaften, insbesondere in bezug auf eine verbesserte Haftung aufweist.

Die Modifizierung kann aber auch bei Drücken zwischen 10^{-2} und $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, unter Ausbildung eines Plasmas mittels einer Hochspannung von 1,4 kV und einer Stromstärke von 100 mA über einen Zeitraum zwischen 300 und 800 s durchgeführt werden.

Auf jeden Fall sollte die Leistung zwischen 150 und 700 W eingestellt werden, um sehr gute Ergebnisse zu erreichen.

Nachfolgen wird im Rezipienten ein Hochvakuum durch Abpumpen auf einen Druck von ca. $5 \cdot 10^{-6}$ mbar erzeugt.

Auf herkömmliche Weise wird dann ein Wechselschichtsystem, verschiedenster Funktionsschichten (z. B. Ta_2O_5/SiO_2) aufgedampft.

Während des Aufdampfens werden die aufwachsenden Schichten durch Beschuß mit energiereichen Argon-Ionen aus einer Plasma-Ionenquelle, die Bestandteil der Beschichtungsanlage ist, verdichtet.

Die erfindungsgemäß modifizierten und nachfolgend beschichteten Proben erfüllen den Haftfestigkeitstest nach ISO 9211-4-02 (Tapetest) sowie die Klimatests nach ISO 9022-12-07 (feuchte Wärme) und ISO 9022-14-02 (langsamer Temperaturwechsel) ohne jegliche Defektbildung und der erfindungsgemäß Effekt konnte nachgewiesen werden.

bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nachfolgend an die Modifizierung auf die Oberfläche mindestens eine weitere Schicht aufgebracht wird.

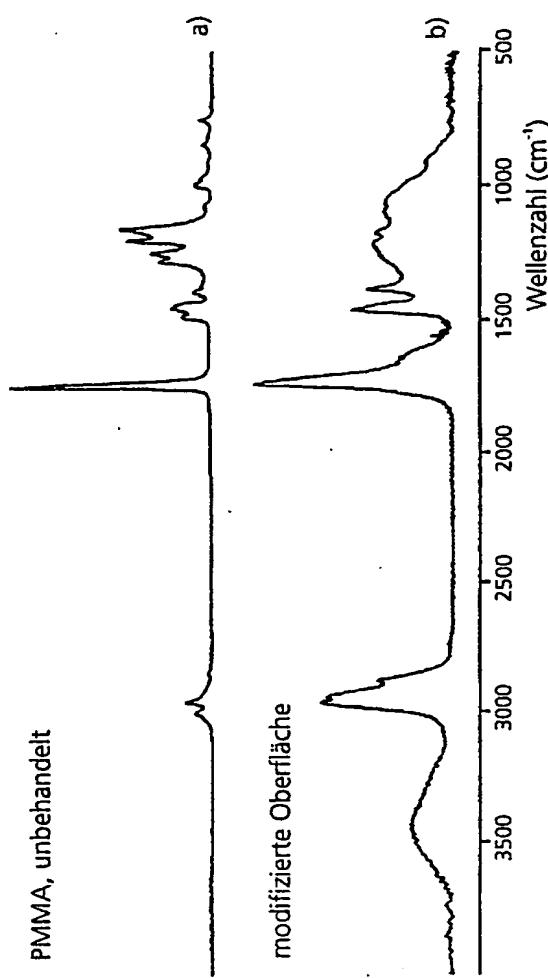
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine anorganische Schicht mittels eines ionengestützten Plasmabeschichtungsverfahrens aufgebracht wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

35

1. Verfahren zur Modifizierung von Polymethylmethacrylat-Substratoberflächen mit einer Plasmabehandlung im Vakuum, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein reaktives Sauerstoff und Wasser enthaltendes Gas zu- geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich- net, daß reaktives Gas mit einem äquivalenten Anteil Wasser, einer relativen Feuchtigkeit von mindestens 40% in Luft, zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn- zeichnet, daß im Rezipienten bei einem Druck zwi- schen 10^{-1} und 10^{-2} mbar die Modifizierung durchge- führt wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Hochspannung zwischen einer zusätzlichen Elektrode, dem Rezipien- ten oder dem Substrathalter angelegt wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Modifizierung über einen Zeitraum von mindestens 180 s durchge- führt wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Modifizierung in einer mindestens 20 nm dicken Oberflächenschicht des Substrates durchgeführt wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Modifizierung so durchgeführt wird, daß in der Oberflächenschicht ein Polymermaterial, mit hohem Anteil Methylen- und Hydroxylgruppen gebildet wird, das sich vom Sub- stratmaterial unterscheidet.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1



Infrarot-Absorptionspektren von Polymethylmethacrylat (a) und von der an der Substratoberfläche nach der Modifizierung entstandenen Verbindung (b)

Figur 1